



Espacenet

Bibliographic data: JP 2003081626 (A)

GRAIN BASED ON SILICON DIOXIDE DOPED BY ALUMINUM OXIDE AND PRODUCED BY THERMAL DECOMPOSITION, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ITS USE

Publication date: 2003-03-19

Inventor(s): MAIER JUERGEN; MANGOLD HELMUT; NEUGEBAUER PETER +

Applicant(s): DEGUSSA +

Classification:

- **International:** *A61K8/00; A61K8/19; A61K8/25; A61K8/26; A61Q17/04; B01J12/02; B01J19/26; B01J2/04; B01J21/08; B01J21/12; B01J32/00; B01J35/00; B01J35/02; B01J35/10; C01B33/12; C01B33/18; C03C1/02; C08K3/36; C08L101/00; C09K3/14; G03G9/08; (IPC1-7): A61K7/00; A61K7/42; B01J21/12; B01J32/00; C01B33/18; C08K3/36; C08L101/00; C09K3/14; G03G9/08*

- **European:** *B01J12/02; B01J19/26; B01J2/04; B01J21/08; B01J21/12; B01J35/00D; B01J35/02B; B01J35/10; C01B33/12; C03C1/02; C03C1/02F; C09K3/14B*

Application number: JP20020138580 20020514

Priority number(s): DE20011023950 20010517

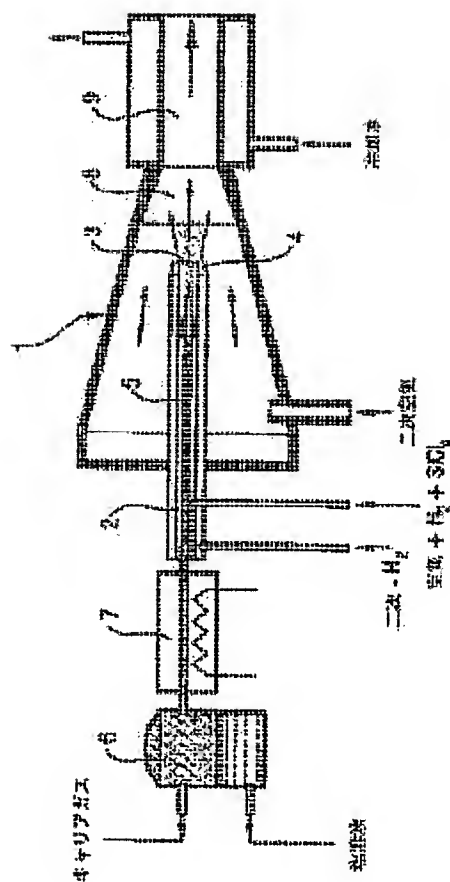
Also published as:

- EP 1266864 (A1)
- US 2003089279 (A1)
- US 6752864 (B2)
- DE 10123950 (A1)

Abstract of JP 2003081626 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide grains based on silicon dioxide doped by aluminum oxide, and produced by thermal decomposition, to provide a production method therefor, and to provide its use. **SOLUTION:** Silicon dioxide doped by aluminum oxide, and produced by thermal decomposition by using an air sol is dispersed into water, and this dispersed solution is atomized and dried, and the obtained grains are, if required, heat-treated at 150 to 1,100 deg.C for 1 to 8 hr, so that the grains of silicon dioxide having the following physico-chemical property data of a mean grain diameter of 10 to 150 μ m, a BET (Brunauer, Emmett, Teller) specific surface area of 25 to 100 m^2/g , a pH value of 3 to 6, a tamping density of 400 to 1,200 g/l can be obtained. Thus, the grains are suitably used as catalysts and catalyst carriers, as the ones in cosmetics, suntan preparations, silicone rubber, toner powder, coating materials and ink, abrasive material and as the raw materials for producing glass and ceramic.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.23.1; 92p



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-81626

(P2003-81626A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 1 B 33/18		C 0 1 B 33/18	Z 2 H 0 0 5 E 4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	B 4 G 0 6 9 4 G 0 7 2
7/42		7/42	
B 0 1 J 21/12		B 0 1 J 21/12	Z 4 J 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-138580(P2002-138580)

(22) 出願日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 2 3 9 5 0 . 5

(32) 優先日 平成13年5月17日 (2001.5.17)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 501073862

デグサ アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ

ニクゼンブラッツ 1

(72) 発明者 ユルゲン マイヤー

ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット

グロースオストハイマー シュトラレーセ

51

(74) 代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

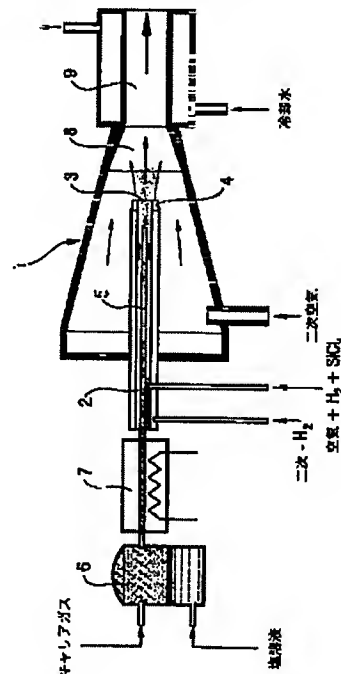
(54) 【発明の名称】 酸化アルミニウムによりドーブされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体、その製造方法およびその使用

(57) 【要約】

【課題】 酸化アルミニウムによりドーブされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体、その製造方法およびその使用を提供する。

【解決手段】 酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を水中に分散させ、該分散液を噴霧乾燥させ、かつ得られる粒体の場合により150～1100℃の温度で1～8時間、熱処理することにより、次の物理化学的特性データ：平均粒径：10～150μm、BET表面積：25～100m²/g、pH値：3～6、タンピング密度：400～1200g/lを有する二酸化ケイ素の粒体を得られる。

【効果】 触媒および触媒担体として、ならびに化粧品、日焼け止め調製物、シリコンゴム、トナー粉末、塗料およびインク中で、研磨材として、ガラスおよびセラミックを製造するための原料としての使用に適切である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体において、該粒体は以下の物理化学的特性データ：

平均粒径：10～150 μ m、

BET表面積：25～100m²/g、

pH値：3～6、

タンピング密度：400～1200g/l

を有することを特徴とする、酸化アルミニウムによりドーブされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体。

【請求項2】 請求項1記載の粒体の製造方法において、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を水中に分散させ、該分散液を噴霧乾燥させ、かつ得られる粒体の場合により150～1100℃の温度で1～8時間、熱処理することを特徴とする、請求項1記載の粒体の製造方法。

【請求項3】 酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素として、主成分が、火炎酸化もしくは火炎加水分解による熱分解によって製造され、かつ1・10⁻⁴～20質量%までのドーピング成分によりドーブされ、その際、ドーピングの量は1～10000ppmの範囲であり、かつドーピング成分がアルミニウムの塩もしくは塩混合物であるか、またはアルミニウム化合物もしくは金属アルミニウムもしくはこれらの混合物の懸濁液である二酸化ケイ素であり、ドーブされた酸化物のBET表面積が5～600m²/gである二酸化ケイ素を使用する、請求項2記載の方法。

【請求項4】 酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体において、該粒体は以下の物理化学的特性データ：

平均粒径：10～160 μ m、

BET表面積：15～100m²/g、

pH値：3・0～9・0、

タンピング密度：400～1200g/l、

炭素含有率：0・3～12・0質量%

を有することを特徴とする、酸化アルミニウムによりドーブされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体。

【請求項5】 請求項4記載の粒体の製造方法において、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を水中に分散させ、該分散液を噴霧乾燥させ、かつ得られる粒体の場合により150～1100℃の温度で1～8時間、熱処理し、かつ次いでシラン化することを特徴とする、請求項4記載の粒体の製造方法。

【請求項6】 触媒および触媒担体として、ならびに化粧品、日焼け止め調製物、シリコンゴム、トナー粉末、塗料およびインク中で、研削材および琢磨材として、ガラスおよびセラミックを製造するための原料としての、請求項1または4記載の粒体の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体、その製造方法およびその使用に関する。

【0002】

【従来の技術】高温または火炎加水分解(flame hydrolysis)を用いてSiCl₄から熱分解により二酸化ケイ素を製造することは公知である(Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、第4版、第21巻、第464頁(1982))。

【0003】熱分解二酸化ケイ素は、極めて微細であり、高い比表面積(BET)、極めて高い純度、球形の粒子形を有し、かつ孔が存在しないことにより優れている。これらの特性に基づいて、熱分解により製造された二酸化ケイ素は、触媒のための担体としてますます興味深いものである(Dr. Koth et al., Chem. Ing. Techn., 52, 628 (1980))。この適用のために、熱分解により製造された二酸化ケイ素は、たとえばタブレット成形機を用いた機械的な方法により成形される。

【0004】文献EP0995718A1から、酸化アルミニウムでドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された粉末形の二酸化ケイ素が公知である。該二酸化ケイ素を触媒担体として使用するために適切な粒子形を見出すことが課題となっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、酸化アルミニウムでドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造され、触媒の担体として使用することができる、二酸化ケイ素の噴霧粒体を開発することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は本発明により、以下の物理化学的特性データ：

平均粒径：10～150 μ m、

BET表面積：25～100m²/g、

pH値：3～6、

タンピング密度：400～1200g/l

を有することを特徴とする、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体により解決される。

【0007】本発明の有利な実施態様では、該粒体は以下の物理化学的特性データ：

平均粒径：15～30 μ m、

BET表面積：60～70 m²/g、
pH値：4～6、
タンピング密度：400～650 g/l、
を有していてもよい。

【0008】本発明による粒体は、酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を水中に分散させ、該分散液を噴霧乾燥させ、かつ得られる粒体を場合により150～1100℃の温度で1～8時間、熱処理することにより製造することができる。

【0009】酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素は、主成分が、火炎酸化(flame oxidation)もしくは有利には火炎加水分解による熱分解によって製造され、かつ1・10⁻⁴～20質量%までのドーピング成分によりドーブされ、その際、ドーピングの量は有利には1～10000 ppmの範囲であり、ドーピング成分がアルミニウムの塩もしくは塩混合物であるか、アルミニウム化合物もしくは金属アルミニウムもしくはこれらの混合物の懸濁液である二酸化ケイ素であり、ドーブされた酸化物のBET表面積が5～600 m²/g、有利には40～100 m²/gの範囲である、酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素であってもよい。

【0010】本発明による二酸化ケイ素は、100 g/100 gより小さいDBP数を有していてもよい。

【0011】酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素は、エアロゾルをたとえば火炎酸化もしくは有利には火炎加水分解により二酸化ケイ素を熱分解によって製造するために使用されるような火炎へ供給し、エアロゾルを反応前に火炎酸化もしくは火炎加水分解の気体混合物と均一に混合し、次いでエアロゾル/気体混合物を火炎中で完全に反応させ、かつ得られる、酸化アルミニウムによりドーブされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素を公知の方法で気体流から分離することにより製造することができ、その際、エアロゾルを製造するためにアルミニウムの塩もしくは塩混合物もしくは金属自体を溶解した、もしくは懸濁した形で、もしくはその混合物として含有する水溶液を使用し、エアロゾルは2物質ノズルを用いた噴霧により、またはエアロゾルを製造する異なった方法により、有利には超音波噴霧によるエアロゾル発生装置により製造する。

【0012】塩として、AlCl₃、Al₂(SO₄)₃、Al(NO₃)₃を使用することができる。

【0013】熱分解酸化物を製造するための、および二酸化ケイ素(シリカ)を製造するための火炎加水分解の方法は、Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、第4版、第21巻、第464頁から公知である。

【0014】本発明はまた、粒体が以下の物理化学的特

性データ：

平均粒径：10～160 μm、
BET表面積：15～100 m²/g、
pH値：3.0～9.0、
タンピング密度：400～1200 g/l、
炭素含有率：0.3～12.0質量%

を有する、酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする粒体を提供する。

【0015】本発明による粒体は、酸化アルミニウムによりドーブされ、エアロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を水中に分散させ、該分散液を噴霧乾燥させ、かつ場合により得られた粒体を150～1000℃で1～8時間熱処理し、かつ次いでシラン化を実施することにより製造することができる。

【0016】シラン化のためにハロシラン、アルコキシシラン、シラザンおよび/またはシロキサンを使用することができる。

【0017】特に以下の物質をハロシランとして使用することができる：

a) (RO)₃Si(C_nH_{2n+1}) および (RO)₃Si(C_nH_{2n-1}) のタイプのオルガノシラン、その際、

R=アルキル、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、

n=1～20

である。

【0018】b) R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1}) および R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n-1}) のタイプのオルガノシラン、その際、

R=アルキル、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、

R'=アルキル、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、

R'=シクロアルキル、

n=1～20、

x+y=3、

x=1、2、

y=1、2

である。

【0019】c) X₃Si(C_nH_{2n+1}) および X₃Si(C_nH_{2n-1}) のタイプのハロオルガノシラン、その際、

X=Cl、Br、

n=1～20

である。

【0020】d) X₂(R')Si(C_nH_{2n+1}) および X₂(R')Si(C_nH_{2n-1}) のタイプのハロオルガノシラン、その際、

X=Cl、Br、

R' = アルキル、たとえばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、ブチル、

R' = シクロアルキル、

$n=1\sim 20$

である。

【0021】e) $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$

および $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$ のタイプのハロオルガノシラン、その際、

$X=Cl, Br,$

R' = アルキル、たとえばメチル、エチル、

R' = シクロアルキル、 n -プロピル、イソプロピル、ブチル、

$n=1\sim 20$

である。

【0022】f) $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$ のタイプのオルガノシラン、その際、

R = アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、

$m=0, 1\sim 20,$

R' = メチル、アリール (たとえば $-C_6H_5$ 、置換されたフェニル基)、 $-C_4F_9$ 、 $-OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ 、 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ 、 $-OCH_2-CH(O)CH_2$ 、 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ 、 $-NH-COO-CH_3$ 、 $-NH-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-SH$ 、 $-NR'R''R'''$ (R' = アルキル、アリール; $R'' = H$ 、アルキル、アリール; $R''' = H$ 、アルキル、アリール、ベンジル、 $C_2H_4NR''R'''$ 、その際、 $R'' = H$ 、アルキル、および $R''' = H$ 、アルキル) である。

【0023】g) $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$ のタイプのオルガノシラン、その際、

R'' = アルキル、 $x+y=2$ 、

= シクロアルキル、 $x=1, 2$ 、

$y=1, 2$ 、

$m=0, 1\sim 20$ 、

R' = メチル、アリール (たとえば $-C_6H_5$ 、置換されたフェニル基)、 $-C_4F_9$ 、 $-OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ 、 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ 、 $-OCH_2-CH(O)CH_2$ 、 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ 、 $-NH-COO-CH_3$ 、 $-NH-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-SH$ 、 $-NR'R''R'''$ (R' = アルキル、アリール; $R'' = H$ 、アルキル、アリール; $R''' = H$ 、アルキル、アリール、ベンジル、 $C_2H_4NR''R'''$ 、その際、 $R'' = H$ 、アルキル、および $R''' = H$ 、アルキル) である。

$=H$ 、アルキル、アリール; $R'' = H$ 、アルキル、アリール、ベンジル、 $C_2H_4NR''R'''$ 、その際、 $R'' = H$ 、アルキル、および $R''' = H$ 、アルキル) である。

【0024】h) $X_3Si(CH_2)_m-R'$ のタイプのハロオルガノシラン、その際、

$X=Cl, Br,$

$m=0, 1\sim 20$ 、

R' = メチル、アリール (たとえば $-C_6H_5$ 、置換されたフェニル基)、 $-C_4F_9$ 、 $-OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ 、 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ 、 $-OCH_2-CH(O)CH_2$ 、 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ 、 $-NH-COO-CH_3$ 、 $-NH-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、 $-SH$ である。

【0025】i) $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$ のタイプのハロオルガノシラン、その際、

$X=Cl, Br,$

R = アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、

$m=0, 1\sim 20$ 、

R' = メチル、アリール (たとえば $-C_6H_5$ 、置換されたフェニル基)、 $-C_4F_9$ 、 $-OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ 、 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ 、 $-OCH_2-CH(O)CH_2$ 、 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ 、 $-NH-COO-CH_3$ 、 $-NH-COO-CH_2-CH_3$ 、 $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、その際、 R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルであってもよく、 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ 、その際、 R は、メチル、エチル、プロピル、ブチルであってもよく、 $-SH$ である。

【0026】j) $(R)_2XS_i(CH_2)_m-R'$ のタイプのハロオルガノシラン、その際、

$X=Cl, Br,$

R = アルキル、

$m=0, 1\sim 20$ 、

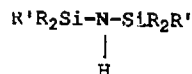
R' = メチル、アリール (たとえば $-C_6H_5$ 、置換されたフェニル基)、 $-C_4F_9$ 、 $-OCF_2-CHF-CF_3$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-O-CF_2-CHF_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-N_3$ 、 $-SCN$ 、 $-CH=CH_2$ 、 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$ 、 $-OOC(CH_3)C=CH_2$ 、 $-OCH_2-CH(O)CH_2$ 、 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$ 、 $-NH-COO-CH_3$ 、 $-NH-COO-$

CH_2-CH_3 、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $-\text{S}_x-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $-\text{SH}$ である。

【0027】(k)

【0028】

【化1】



【0029】のタイプのシラザン、その際、

R=アルキル、

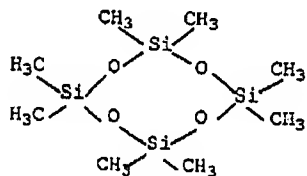
R'=アルキル、ビニル

である。

【0030】(l) D3、D4、D5のタイプの環状ポリシロキサン、その際、D3、D4およびD5は、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ のタイプの単位を3、4または5つ有する環状ポリシロキサンを意味するものと理解する。たとえばオクタメチルシクロテトラシロキサン=D4である。

【0031】

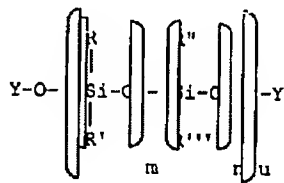
【化2】



【0032】(m)

【0033】

【化3】



【0034】のタイプのポリシロキサンまたはシリコン油、その際、

$m=0, 1, 2, 3\sim\infty$ 、

$n=0, 1, 2, 3\sim\infty$ 、

$u=0, 1, 2, 3\sim\infty$ 、

$\text{Y}=\text{CH}_3$ 、 H 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $n=1\sim 20$ 、

$\text{Y}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 、 $n=1\sim 20$ 、 $\text{R}=\text{アルキル}$ 、たとえば $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、その際、 $n=1\sim 20$ 、アリール、たとえばフェニルおよび置換されたフェニル基、 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、 H 、 $\text{R}'=\text{アルキル}$ 、たとえば $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、その際、 $n=1\sim 20$ 、アリール、たとえばフェニルおよび置換されたフェニル

基、 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、 H 、 $\text{R}''=\text{アルキル}$ 、たとえば $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、その際、 $n=1\sim 20$ 、アリール、たとえばフェニルおよび置換されたフェニル基、

$(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、 H 、 $\text{R}''=\text{アルキル}$ 、たとえば $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、その際、 $n=1\sim 20$ 、アリール、たとえばフェニルおよび置換されたフェニル基、 $(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ 、 H である。

【0035】水中の分散液は、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素の濃度3～50質量%を有していてもよい。

【0036】分散液の安定性を増加させ、かつ噴霧乾燥後の粒子の形態を改善するために、分散液に有機補助物質を添加してもよい。

【0037】たとえば次の補助物質を使用することができる：ポリアルコール、ポリエーテル、フルオロカーボンベースの界面活性剤、アルコール。

【0038】噴霧乾燥は、200～600℃の温度で実施することができる。円盤型噴霧器またはノズル型噴霧器を使用することができる。

【0039】粒体の熱処理は、物質が静止した状態で、たとえば燃焼室中で、または物質が移動する状態で、たとえば回転乾燥機中でのいずれかで行うことができる。

【0040】シラン化は上記のハロシラン、アルコキシシラン、シラザンおよび/またはシロキサンを用いて実施することができ、その際、シラン化剤を有機溶剤、たとえばエタノール中に溶解することも可能である。

【0041】シラン $\text{Si}108[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}]$ トリメトキシオクチルシランをシラン化剤として有利に使用することができる。

【0042】シラン化はシラン化剤を室温で粒体に噴霧し、かつ次いで混合物を100～400℃の温度で1～6時間熱処理することにより実施することができる。

【0043】粒体をシラン化する別の方法は、粒体を気体状のシラン化剤で処理し、かつ次いで混合物を200～800℃の温度で0.5～6時間処理することにより実施することができる。

【0044】熱処理は保護ガス下、たとえば窒素下で行ってもよい。

【0045】シラン化は加熱可能なミキサーおよび噴霧装置を有する乾燥機中で連続的もしくは回分式に実施することができる。適切な装置はたとえば次のものである：ブラウ型ミキサー、プレート、流動床もしくは移動床乾燥機。

【0046】使用する物質および噴霧、熱処理およびシラン化の間の条件を変更することにより、粒体の物理化学的パラメータ、たとえば比表面積、粒度分布、タンピング密度およびpH値を記載した範囲内で変えることが可能である。

【0047】酸化アルミニウムによりドーブされ、エー

ロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする本発明による粒体は、次の利点を有する：流動性ひいては取り扱いおよび加工性が、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造され、噴霧乾燥されていない二酸化ケイ素の場合よりも実質的に改善されている。有機系への配合がより容易である。分散がより容易である。造粒のために、付加的な補助物質を必要としない。噴霧乾燥されておらず、定義された凝集体の大きさを有していない、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素と比較して、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする本発明による粒体は、定義された粒径を有する。酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする本発明による粒体は、無塵の取り扱いが可能となる。タンピング密度が高いので、輸送のためには包装に関して必要とされる費用がより低い。酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素をベースとする本発明による粒体は、触媒担体として使用することができる。酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造され、噴霧乾燥されていない二酸化ケイ素は、たとえば流動床から排出されるために、この目的にとって適切ではない。

【0048】本発明による粒体は、触媒および触媒のための担体として使用することができ、ならびに化粧品において、日焼け止めとして、シリコンゴム中で、トナー粉末中で、塗料およびインク中で、研磨材（研削材および琢磨材）として、ガラスおよびセラミックを製造するための原料として使用することができる。

【0049】粒体は種々の方法で変性することができる。

【0050】変性の例は次のものである：

● カチオン、たとえば H^+ 、 Cs^+ 、希土類金属もしくは貴金属カチオンの組み込み。

【0051】● 適切な前駆物質分子、たとえば $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $TiCp_2Cl_2$ （ Cp =シクロペンタジエニル）、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ との反応による金属もしくは金属酸化物の組み込み。

【0052】● 金属もしくは貴金属塩の溶液を用いた含浸による貴金属もしくは金属酸化物の組み込み。

【0053】本発明による粒体は、たとえば次の触媒反応のための触媒および触媒担体として使用することができる：炭化水素のオキシ官能化、過酸化水素、アルキルもしくはアリールヒドロペルオキシド、たとえばトールヒドロペルオキシドもしくはフェニルエチルヒドロペルオキシド（ $C_6H_5CH_2CH_2OOH$ ）および／または酸素を用いたエポキシドへのオレフィンの酸化、

芳香族化合物のアルキル化、水素化、脱水素化、水和、脱水、異性化、付加および脱離反応、求核置換および求電子置換反応、芳香族化合物およびヘテロ芳香族化合物のヒドロキシル化、エポキシド-アルデヒド転位、アミン化、アンモ酸化、重合反応、エステル化およびエーテル化反応、ならびに廃ガスおよび煙道ガスの触媒反応または窒素酸化物の除去。

【0054】本発明による粒体はさらに、着色剤、香料および活性成分のためのキャリアとして適切である。

【0055】

【実施例】本発明により使用することができる、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素およびその製造方法を図1および以下の例を参照にして詳細に説明し、かつ記載する。

【0056】図1は、ドーピング装置の略図を示す。該装置の中心部材は、熱分解酸化物を製造するために公知の構造のバーナーである。

【0057】バーナー1は、中心管2を有し、これはノズル3に通じており、ここから主要な気体流がバーナー室へと流れ、ここで燃焼する。ノズル3は、リングノズル4によって包囲されており、ここから（環状もしくは二次）水素が流れる。

【0058】中心管2には、軸方向管5が存在し、その末端は中心管2のノズルの数センチメートル手前にある。エーロゾルを軸方向管5へと供給する。

【0059】水性の塩化アルミニウム溶液からなるエーロゾルを、エーロゾル発生装置6（超音波噴霧器）中で製造する。

【0060】エーロゾル発生装置6中で製造された塩化アルミニウム/水エーロゾルを、わずかなキャリアガス流を用いて加熱帯域7を通して搬送し、その中で、運ばれた水が蒸発し、微細な形の小さな塩の結晶が気相の背後に残留する。

【0061】例1

低いBET表面積を有する、酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造される二酸化ケイ素の製造

$SiCl_4$ 5.25 kg/hを約130℃で気化させ、かつバーナー1の中心管2へ通過させた。（一次）水素3.47 Nm³/hおよび空気3.76 Nm³/hをさらに中心管2へと供給する。酸素0.95 Nm³/hを付加的に該混合物に添加する。

【0062】気体混合物は、バーナー1のノズル3から流出し、かつバーナー室および該バーナー室に隣接する水冷式の煙管中で燃焼する。

【0063】（ジャケットもしくは二次）水素0.5 Nm³/hおよび酸素0.3 Nm³/hをリングノズル4に供給する。

【0064】（二次）空気20 Nm³/hを付加的にバ

バーナー室に供給する。

【0065】第二の気体流は軸方向管5から中心管2へ流れる。

【0066】第二の気体流は、 AlCl_3 溶液の超音波噴霧によりエロゾル発生装置6中で製造されたエロゾルを含有する。エロゾル発生装置6は、2.29%の三塩化アルミニウム水溶液460g/hを噴霧する。塩化アルミニウムエロゾルは、空気0.5Nm³/hのキャリアガスによって加熱された管を通過して搬送され、水性のエロゾルは約180℃の温度で気体と塩結晶エロゾルとに変化する。

【0067】バーナー開口部における気体混合物(SiCl_4 /空気/水素、水-エロゾル)の温度は156℃である。

【0068】反応ガスおよび酸化アルミニウムによってドーパされ、エロゾルを用いた熱分解シリカの反応は、低圧を適用することによって吸引され、冷却系統を通過する。これにより粒子の気体流は約100~160℃に冷却される。固体の材料をサイクロン中で排ガス流から分離する。

【0069】エロゾルを用いて熱分解により製造され、酸化アルミニウムによりドーパされた二酸化ケイ素は、微細な白色の粉末形で得られる。

【0070】その後の工程で、なおシリカに付着している塩酸の残留分を、水蒸気を含有する空気をを用いた処理によって高めた温度で除去する。

【0071】酸化アルミニウムによりドーパされた熱分解シリカのBET表面積は、55m²/gである。

【0072】製造条件は第1表にまとめられている。本発明により使用することができる二酸化ケイ素のさらなる分析データは第2表に記載されている。

【0073】例2

高いBET表面積を有する、酸化アルミニウムによりドーパされ、エロゾルを用いて熱分解により製造される二酸化ケイ素の製造方法

SiCl_4 4.44kg/hを、約130℃で気化させ、かつ公知の構造のバーナー1の中心管2に通過させる。(一次)水素3.15Nm³/hおよび空気8.2Nm³/hをさらに中心管2に供給する。

【0074】気体混合物はバーナー1のノズル3から流出し、かつバーナー室および該バーナー室に隣接する水冷式煙管中で燃焼する。

【0075】(ジャケットもしくは二次)水素0.5Nm³/hおよび窒素0.3Nm³/hをリングノズル4に供給する。

【0076】(二次)空気1.2Nm³/hを付加的にバーナー室に供給する。

【0077】第二の気体流は、軸方向管5から中心管2へと流れる。

【0078】第二の気体流は、 AlCl_3 溶液の超音波噴霧により別の噴霧ユニット6中で製造されたエロゾルを含有する。エロゾル発生装置6は、2.29%の三塩化アルミニウム水溶液450g/hを噴霧する。塩化アルミニウムエロゾルは、空気0.5Nm³/hのキャリアガスによって搬送され、加熱された管を通過し、水性のエロゾルは約180℃の温度で気体と塩結晶エロゾルとに変化する。

【0079】バーナー開口部における気体混合物(SiCl_4 /空気/水素、水-エロゾル)の温度は180℃である。

【0080】反応ガスおよび酸化アルミニウムによってドーパされ、エロゾルによって熱分解により製造される二酸化ケイ素は、低圧を適用することによって吸引され、冷却系統を通過する。これにより粒子の気体流は約100~160℃に冷却される。固体の材料をサイクロン中で排ガス流から分離する。

【0081】エロゾルを用いて熱分解により製造され、酸化アルミニウムによりドーパされた二酸化ケイ素は、微細な白色の粉末形で得られる。その後の工程で、なおシリカに付着している塩酸の残留分を、水蒸気を含有する空気をを用いた処理によって高めた温度で除去する。

【0082】酸化アルミニウムによりドーパされ、熱分解により製造される二酸化ケイ素のBET表面積は、203m²/gである。

【0083】製造条件は第1表に記載されている。本発明により使用することができる二酸化ケイ素に関するさらなる分析データは第2表に記載されている。

【0084】酸化アルミニウムによりドーパされ、熱分解により製造された二酸化ケイ素の製造における実験条件

【0085】

【表1】

番号	SiCl ₄ kg/h	一次空気 Nm ³ /h	コア O ₂ Nm ³ /h	Sec. air Nm ³ /h	コア H ₂ Nm ³ /h	ジャケット H ₂ Nm ³ /h	ジャケット N ₂ Nm ³ /h	気体 温度 °C	塩溶液	エーロゾル の量 kg/h	空気 エーロゾル Nm ³ /h	BET m ² /g
1	5.25	3.76	0.95	20	3.47	0.5	0.3	156	2.29% 水性 AlCl ₃	0.46	0.5	55
2	4.44	8.2	0	12	3.15	0.5	0.3	180	2.29% 水性 AlCl ₃	0.45	0.5	203

説明：一次空気＝中心管における空気流量；Sec. air＝二次空気；コア H₂＝中心管における水素；
気体温度＝中心管のノズルにおける気体の温度；エーロゾルの量＝エーロゾルの形に変わった
塩溶液の流量；空気エーロゾル＝エーロゾルのためのキャリアガス（空気）の量；

【0086】

【表2】

第2表：

例1～2により得られた試料の分析データ

	BET m ² /g	pH 値 4 % sus.	タンピング 密度 g/l	DBP 吸収 g/100g	Al ₂ O ₃ 含有率 質量%	SiO ₂ 含有率 質量%	塩化物 含有量 %Na		
例番号 1	55	4.39	94	81	0.187	99.79	89		
例番号 2	203	4.15	24	326	0.27	99.67			
次のものと比較									
Aerosil OX 50	50	3.8 ～ 4.8	130	約 160	<0.08	>99.8	<250		

説明：pH 4 % sus. = 4 % の水性懸濁液の pH 値

【0087】物理化学的な特性データは以下の測定方法
を使用して決定される：BET 表面積は DIN 6613
1により窒素を用いて決定される。

【0088】タンピング密度は DIN ISO 787
/XIにより決定される。

【0089】タンピング密度決定の原理
タンピング密度(tamped density) (従来は突き固め体積
(tamped volume)) は、与えられた条件下でタンピング
体積計中でタンピングした後の粉末の質量および体積の
比率と同一である。DIN ISO 787/XIによ
れば、タンピング密度は g/cm³ で与えられる。しか
し熱分解酸化物の極めて低いタンピング密度に基づい
て、ここではその値を g/l で与える。さらに、乾燥お
よびふるい分けならびにタンピング操作の繰り返しは実
施しない。

【0090】タンピング密度を決定するための装置
タンピング体積計、メスシリンダ、250ml、実験室
用てんびん (0.01 g まで読みとり可能)。

【0091】タンピング密度決定の実施
粒体 200 ± 10 ml を、中空が残らず、かつ表面が水
平になるように、タンピング体積計のメスシリンダへ導
入する。導入した試料の質量を 0.01 g の精度で決定
する。試料を含有するメスシリンダをタンピング体積計
のメスシリンダホルダーに設置し、かつ 1250 回タン
ピングした。タンピングした熱分解酸化物の体積を 1 m

l までの精度で読みとる。

【0092】タンピング密度決定の評価

【0093】

【数1】

$$\text{タンピング密度 (g/l)} = \frac{\text{秤量 (g)} \times 1000}{\text{読みとった体積 (ml)}}$$

【0094】pH 値は、水：メタノール 1：1 中の疎水
性粒体の場合、4 % 水性分散液中で決定する。

【0095】pH 値の決定のための反応試薬
蒸留水または脱塩水、pH > 5.5、メタノール、分析
純度、緩衝液、pH 7.00、pH 4.66。

【0096】pH 値決定のための装置
実験室用てんびん (0.1 g まで読みとり可能)、ガラ
スビーカー、250 ml、マグネチックスターラー、マ
グネチックロッド、長さ 4 cm、組み合わせた pH 電
極、pH 測定装置、ディスペンサー (Dispensette)、1
00 ml。

【0097】pH 値決定のための作業規定
決定は、DIN/ISO 787/IX に従って実施し
た：較正：pH 値を測定する前に、緩衝液を用いて測定
装置を較正する。複数の測定を連続して実施する場合、
装置を一度較正すれば十分である。

【0098】疎水性粒体 4 g を 250 ml のガラスビー
カー中でメタノール 48 g (61 ml) を用いてベース

トにし、かつ懸濁液を水48g(48ml)で希釈し、かつpH電極を浸漬したままマグネチックスターラーを用いて5分間攪拌する(速度約1000分⁻¹)。スターラーを停止した後、混合物を1分間静止させた後にpH値を読みとる。この結果は小数第1位まで記載する。

【0099】乾燥減量の決定

DIN ISO787 IIに記載されている10gの秤量と比較して、秤量1gを乾燥減量の決定のために使用する。冷却の前にカバーをする。第二の乾燥操作は実施しない。

【0100】ダストの発生を回避しながら、試料約1gを0.1mgまでの精度ですり合わせガラスカバーを有する秤量ざらに秤量し、これを105℃で乾燥させ、かつ乾燥を乾燥室中、105℃で2時間実施する。冷却後、カバーをしたまま、デシケータ中の青色のゲル上で、試料を再度秤量する。

【0101】

【数2】

$$105^{\circ}\text{Cでの乾燥減量}(\%) = \frac{\text{減量}(\text{g})}{\text{秤量}(\text{g})} \times 100$$

【0102】結果は小数第1位まで記載する。

【0103】強熱減量(1000℃で2時間、乾燥(10.5℃で2時間)した物質に対する)の測定、強熱減量を測定するための原理

$$\text{強熱減量}(\%) = \frac{m_0 \times \frac{100 - LD}{100} - m_1}{m_0 \times \frac{100 - LD}{100}} \times 100$$

m_0 = 秤量(g)

LD = 乾燥減量(%)

m_1 = 強熱された試料の質量(g)

【0109】結果は小数第1位まで記載する。

【0110】本発明による粒体の製造

酸化アルミニウムによりドーブされ、エーロゾルを用いて熱分解により製造された二酸化ケイ素を、脱イオン水中に分散させる。ロータ/ステータ原理に基づいて作動する分散ユニットを使用する。得られる分散液を噴霧乾燥する。完成した生成物をフィルタもしくはサイクロンにより分離する。

【0111】噴霧粒体の熱処理はマッフル炉中で行ってもよい。

【0112】本発明による粒体の製造に関するデータは第3表に記載されている。

【0113】得られる粒体に関するデータは第4表に記載されている。

強熱減量の測定を1000℃で行う。この温度で物理的に結合した水に加えて化学的に結合した水が除去される。

【0104】強熱減量を測定するための装置

るつば蓋を有する磁製るつば、マッフル炉、化学天秤(0.1mgまで読みとり可能)、デシケータ。

【0105】強熱減量の測定の実施

DIN55921と対照的に、予備乾燥されていない物質0.3~1gを0.1mgの精度で、予め赤熱するまで加熱した、るつば蓋を有する磁製るつばへ秤量し、かつマッフル炉中で試料を1000℃で2時間強熱する。

【0106】粉末化を慎重に回避する。秤量した試料をマッフル炉がまだ冷たいうちに炉中に装入することが有利であることが判明した。炉を徐々に加熱することにより、磁製るつば中での比較的大量の大気乱流を回避する。温度が1000℃に達したら、強熱をさらに2時間継続する。次いでるつばをるつば蓋でカバーし、かつるつばをデシケータ中の青色のゲル上で冷却する。付加的に質量損失を測定する。

【0107】強熱減量の測定の評価

強熱減量は105℃で2時間乾燥させた試料に対するものである。以下の計算式が得られる：

【0108】

【数3】

載されている。

【0114】噴霧乾燥および場合により熱処理した粒体をシラン化のためにミキサー中に装入し、かつ強力な混合下で場合によりまず水で、および次いでシラン化剤で噴霧する。噴霧が完了したら、混合をさらに15~30分間継続し、かつ次いで100~400℃で1~4時間、熱処理を実施する。

【0115】使用される水は、酸、たとえば塩酸により酸性化して7~1のpH値にしてもよい。使用されるシラン化剤は溶剤、たとえばエタノール中に溶解してもよい。

【0116】

【表3】

第3表：

VP 3375 の水性分散液の噴霧乾燥に関するデータ

試験 番号	固体含有率 酸化物/H ₂ O [g/l]	次のもの を用いた 噴霧	噴霧円盤 の速度 [rpm]	操作温度 [°C]	露空気の 温度 [°C]	噴霧乾燥機
1	150	円盤	20,000	380	105	Niro SD 12.5
2	150	円盤	10,000	380	105	Niro SD 12.5
3	150	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
4	200	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
5	250	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
6	300	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
7	350	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
8	450	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
9	600	2物質ノズル	-	260	105	Anhydro Kompakt
10	600	2物質ノズル	-	380	110	Niro SD 12.5
11	600	2物質ノズル	-	420	106	Niro SD 12.5
12	600	円盤	20,000	380	107	Niro SD 12.5

【0117】

【表4】

第4表:

噴霧乾燥した生成物の物理化学的データ

試験番号	タンピング 密度 [g/l]	乾燥減量 [%]	強熱減量 [%]	pH 値	比表面積 (BET) [m ² /g]	d ₅₀ 値 (Cilas) [μm]
1	527	0.3	0.2	4.7	63	18
2	536	0.6	0.3	5.7	63	24
3	455	0.8	0.3	4.8	63	19
4	504	0.5	0.5	5.5	63	21
5	532	0.5	0.5	4.5	62	26
6	536	0.3	0.5	4.8	63	22
7	559	0.4	0.6	5.1	62	25
8	550	0.9	0.2	5.0	62	23
9	601	0.3	0.5	5.1	62	21
10	603	0.4	0.5	5.7	63	18
11	618	0.3	0.6	5.1	63	24
12	578	0.2	0.5	5.9	65	23

【0118】

【表5】

第5表:

噴霧乾燥した生成物の表面変性*

試験番号	表面変性剤 (SM)	酸化物100部 あたりの SM の部	酸化物100部 あたりの H ₂ O の部	熱処理温度 [°C]	熱処理時間 [h]
1	A	10	0	370	2
2	B	8	2	120	2
3	C	10	2	140	3
4	D	7	1	140	2
5	E	8	1	140	2
6	F	6	1	130	2

* 第4表からの例11を使用

【0119】A=ジメチルポリシロキサン、
 B=3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、
 C=ヘキサメチルジシラザン、
 D=ヘキサデシルトリメトキシシラン、

E=オクチルトリメトキシシラン、
 F=アミノプロピルトリエトキシシラン。

【0120】

【表6】

第6表:

第5表の表面酸化した生成物の物理化学的データ

試験番号	タンピング 密度 [g/l]	pH 値	乾燥減量 [%]	強熱減量 [%]	C 含有率 [%]
1	655	5.2	0.3	0.3	0.4
2	642	6.8	0.3	4.0	2.5
3	637	7.2	0.4	1.0	0.9
4	645	7.5	1.0	4.3	3.9
5	642	7.4	1.9	3.2	2.9
6	635	10.0	0.4	3.7	0.9

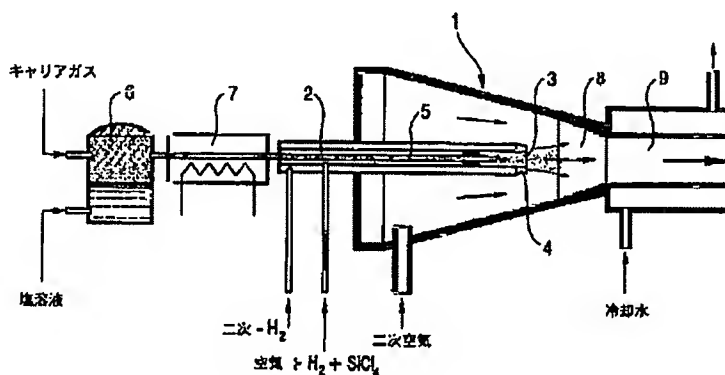
【図面の簡単な説明】

【図1】ドーピングのための装置を示す図。

【符号の説明】

1 バーナー、2 中心管、3 ノズル、4 リ
ングノズル、5 軸方向管、6 エーロゾル発生装
置、7 加熱帯域

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

B 01 J 32/00

B 01 J 32/00

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

C 09 K 3/14

550

C 09 K 3/14

550D

G 03 G 9/08

375

G 03 G 9/08

375

// C 08 K 3/36

C 08 K 3/36

(72)発明者 ヘルムート マンゴル

ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ イン

デア ガルテル 2

(72)発明者 ペーター ノイゲバウアー

ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ ラ

ントグラーフエンシュトラッセ 22

Fターム(参考) 2H005 AA08 CB13
4C083 AB171 AB221 BB23 CC01
CC19 FF01
4G069 AA01 AA08 AA12 BA03B
EA01Y EC02Y EC03Y FB01
FB03 FB04
4G072 AA38 AA41 BB05 DD02 DD03
GG02 GG03 HH08 HH30 JJ34
LL06 MM32 QQ06 RR03 RR05
RR11 TT01 TT04 TT06 TT15
UU08 UU15 UU17 UU21
4J002 AA001 DJ016